

5/4/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

AA- 1998-357663/ 199831 |  
XR- <XRAM> C98-110157|  
XR- <XRPX> N98-280157|  
TI- Flame resistant thermoplastic resin composition e.g. for electronic instruments - comprises a mixture of polycarbonate and a thermoplastic polyester produced using germanium-containing catalyst and a phosphorous-based flame retarder|  
PA- KANEKA CORP (KANF )|  
NC- 001|  
NP- 001|  
PN- JP 10139996 A 19980526 JP 96292978 A 19961105 199831 B|  
AN- <LOCAL> JP 96292978 A 19961105|  
AN- <PR> JP 96292978 A 19961105|  
FD- JP 10139996 A C08L-069/00|  
LA- JP 10139996(23)|  
AB- <BASIC> JP 10139996 A

The composition contains 100 pts.wt. of the mixture of 99-20 wt. % polycarbonate and 1-80 wt. % thermoplastic polyester, produced using Ge compound catalyst, 1-30 pts.wt. of P type flame retarder of formula  $(R1-(O)m)p(=O)((O)mR2)q((O-X-O-P(=O)((O)mR3))nOR4)r$  (I) and 0.5-50 wt. % copolymer containing, at least, an olefinic unit and a 1-10C alkyl (meth)acrylate unit. In formula (I), R1-R3 = 1-12C alkyl, 6-12C aryl or 3-12C cycloalkyl; R4 = 6-20C aryl; X = 2-30C alkylene, 6-30C arylene, 3-30C cycloalkylene or their combination; m = 0 or 1; n = 0-5; p, q = 0-2; r = 1-3; total of p, q and r = 3.

Preferably the polyester of poly(alkylene terephthalate), or poly(ethylene terephthalate). The P type flame retarder of bis[di(substituted or unsubstituted phenyl)phosphoryl] substituted or unsubstituted[diphenyl or (1-3C alkylene, thio, sulphonyl, oxy, carbonyl or azo)-bisphenols]. The copolymer of 40-95 wt. % olefin(s) and 60-5 wt. % (meth)acrylic ester(s), with a melt index of 2-500 g/10 minutes. The composition containing, additionally, 0.1-100 pts.wt. of silicic salts, 0.01-5 pts.wt. of fluoride resins, 0.5-100 pts.wt. of reinforcing fillers and/or 0.01-15 pts.wt. of epoxy compounds.

USE - The parts of electric/electronic instruments, automobiles and machinery.

ADVANTAGE - The compsn. shows the improved flame and chemical resistance and the less odour.

Dwg.0/1|

DE- <TITLE TERMS> FLAME; RESISTANCE; THERMOPLASTIC; RESIN; COMPOSITION; ELECTRONIC; INSTRUMENT; COMPRISE; MIXTURE; POLYCARBONATE; THERMOPLASTIC; POLYESTER; PRODUCE; GERMANIUM; CONTAIN; CATALYST; PHOSPHOROUS; BASED; FLAME; RETARD|  
DC- A23; E11; V04; X12|  
IC- <MAIN> C08L-069/00|  
IC- <ADDITIONAL> C08K-005/521; C08L-067/02; C08L-027-12; C08L-033-08; C08L-069/00|  
MC- <CPI> A04-F06B; A04-G01B; A05-E01A2; A05-E06A; A07-A04D; A08-F03; E05-G02; E05-G03C; E05-G03D; E05-G08; E05-G09C; E05-G09D|  
MC- <EPI> V04-X01B; X12-E02B|  
FS- CPI; EPI||  
? t s6/4/all

特開平10-139996

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

// (C 0 8 L 69/00

33: 08

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-292978

(22) 出願日

平成 8 年(1996)11月 5 日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 小山 央

大阪府豊中市東泉丘 3 丁目 3 - 20 - 302

(72) 発明者 大野 良貴

大阪府摂津市島飼西 5 - 2 - 23

(72) 発明者 松本 一昭

大阪府八尾市北木の本 5 丁目 111

(72) 発明者 藤田 克豊

兵庫県川西市錦松台 11 - 9

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、耐薬品性にすぐれるとともに臭気  
低減された、塩素含有化合物および臭素含有化合物をい  
ずれも含有しない難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供す  
る。

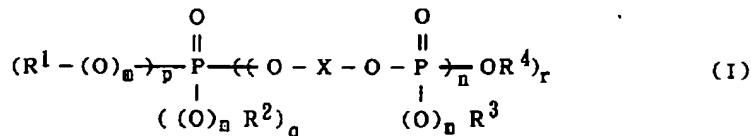
【解決手段】 (A) ポリカーボネート樹脂および

(B) 触媒にゲルマニウム系化合物を用いて重合した熱  
可塑性ポリエステル樹脂を 99/1 ~ 20/80 の重量  
比で含有する樹脂組成物 100 部 (重量部、以下同様)  
に対して (C) 特定の有機リン系難燃剤 1 ~ 30 部およ  
び (D) 少なくとも 1 種のオレフィン単位および炭素数  
1 ~ 10 のアルキル基を有する少なくとも 1 種の (メ  
タ) アクリル酸アルキルエステル単位を含有する共重合  
体 0.5 ~ 15 部を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物  
を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂および

(B) 触媒にゲルマニウム系化合物を用いて重合させた熱可塑性ポリエステル樹脂からなり、(A) 成分／



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はいずれも1価の基であり、それぞれ独立して炭素数1～12の脂肪族基、炭素数6～12の芳香族基、炭素数3～12の脂環式基、 $\text{R}^4$ は炭素数6～20の1価の芳香族基、 $\text{X}$ は2価の基であり、炭素数2～30の脂肪族基、炭素数6～30の芳香族基もしくは炭素数3～30の脂環式基またはこれらを組み合わせた基からなる結合基、 $m$ はそれぞれ独立して0または1、 $r$ 個の $n$ はそれぞれ独立して0～5、 $p$ および $q$ はそれぞれ0～2で、かつ $r$ は1～3であって、 $p + q + r = 3$ を満足する)で表わされる有機リン系難燃剤1～30重量部、および(D)少なくとも1種のオレフィン単位および炭素数1～10のアルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を含有する共重合体0.5～15重量部を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(E) ケイ酸塩化合物0.1～100重量部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の難燃性熱可塑性

(B) 成分が重量比9/1～20/80である樹脂組成物(I)100重量部に対して、(C) 一般式

(I) :

【化1】

樹脂組成物に、さらに、(F) フッ素系樹脂0.01～5重量部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(G) 強化充填剤0.5～100重量部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

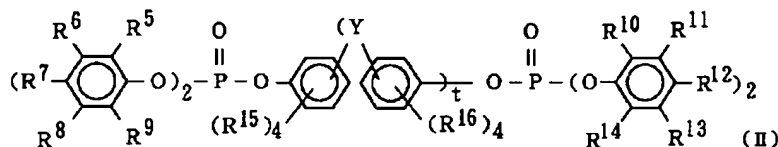
【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(H) エポキシ化合物0.01～15重量部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリアルキレンテレフタレート樹脂である請求項1、2、3、4または5記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項1、2、3、4または5記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 有機リン系難燃剤(C)が、一般式(I) :

【化2】



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基、4個の $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ は異なってもよい、 $\text{Y}$ は直接結合、炭素数1～3のアルキレン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{N}=\text{N}-$ である2価の結合基、 $t$ は0または1を示す)で表わされる縮合リン酸エステル系難燃剤である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 前記共重合体(D)が、少なくとも1種のオレフィン単位および炭素数1～10のアルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を40/60～95/5の重量比で含有し、共重合体のメルトインデックス(MI)が2～500g/10分(190℃、2kg荷重、JIS K6730に準拠)である請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性、耐薬品性などにすぐれるとともに臭気低減された、塩素含有化合物および臭素含有化合物のいずれをも含有しない難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造し、使用する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性、耐熱性などにすぐれた熱可塑性樹脂として、機械、自動車、電気・電子機器などの部品などの製造に広く用いられている。

【0003】このようなポリカーボネート樹脂の中でも、芳香族ポリカーボネート樹脂はガラス転移温度が高く、高い耐熱性が期待される反面、その加工時に十分な流動性をうるためには、300℃付近の比較的高い加工温度を必要とする。また、ポリカーボネート樹脂は各種の有機溶剤、ガソリン、油などに接触したばあい、成形

体表面に亀裂が発生したり溶けるなど、耐溶剤性、耐ガソリン性、耐油性などに問題がある。

【0004】一方、熱可塑性ポリエステル樹脂は、機械的特性、電気的特性、さらには耐溶剤性、耐ガソリン性、耐油性などにもすぐれ、それ自身の結晶融点以上に加熱すれば、良好な成形流動性を示し、従来から繊維、フィルム、成形材料などとして広く用いられている。

【0005】そこで、ポリカーボネート樹脂における前記のごとき問題を改善するため、たとえば特公昭36-14035号公報、特公昭39-20434号公報、特開昭59-176345号公報などでは、熱可塑性ポリエステル樹脂を添加する方法が提案されている。

【0006】他方、近年、とくに電気・電子部品の用途においては、火災に対する安全性を確保するため、使用する樹脂に対して、UL-94（米国アンダーライターズラボラトリー規格）V-0に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤が検討開発されている。

【0007】このような高度な難燃性を樹脂組成物に付与するばあい、一般的に、難燃剤として塩素含有難燃剤や臭素含有難燃剤が、必要に応じて三酸化アンチモンなどの難燃助剤と併用して用いられている。しかしながら、これらの難燃剤の難燃化効果は大きい、樹脂加工時に難燃剤の分解によって生成した塩素化合物や臭素化合物がコンパウンド用押出機のシリンダーや成形用金型の表面などを腐食させたりする問題がある。このため、塩素含有難燃剤や臭素含有難燃剤を全く使用しないで難燃化する方法が検討されている。

【0008】塩素や臭素を含まない難燃剤の1つとして有機リン系難燃剤があり、その使用が種々検討されている。たとえば、特開平5-179123号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリカーボネート樹脂以外の樹脂とからなる樹脂組成物に、有機リン系難燃剤、ホウ素化合物、ポリオルガノシロキサンおよびフッ素系樹脂を配合した難燃性樹脂組成物が、また、特開平6-192553号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂とからなる樹脂組成物に、グラフト共重合体、有機リン系化合物のオリゴマーである有機リン系難燃剤およびフッ素化ポリオレフィンを添加した難燃性樹脂組成物がそれぞれ開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このようなポリカーボネート樹脂に熱可塑性ポリエステル樹脂などおよび有機リン系難燃剤を配合した樹脂組成物は、押出成形や射出

成形などの樹脂加工時に有機リン系難燃剤が分解し、その結果生成したフェノール、クレゾール、キシレノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物などによって不快な臭気が発生してしまうという問題がある。臭気は、樹脂加工時の作業性を低下させるだけでなく、成形品としたのちも残存するばあいがあるため、すぐれた諸特性を兼ね備えた成形品がえられるにもかかわらず、商品価値が著しく低下してしまうという問題がある。

【0010】また、前記の樹脂組成物からの成形品を耐溶剤性や耐油性などの要求される部品に利用したばあい、ある程度の強度は保持するものの、長時間にわたって有機溶剤や油と接触するばあいや熱がかかるばあい、成形時に歪みが残留したばあいなどには、耐溶剤性や耐油性などが充分でなく、強度が低下したり、クラックが発生したりするなどの問題がある。

【0011】前記耐溶剤性や耐油性などを改善する方法として、特開平3-140359号公報では、ポリカーボネート樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂にさらにポリオレフィンを添加する方法が提案されている。しかしながら、この方法においても、長時間接触したり、加熱されたりしたばあいの耐溶剤性、耐油性は充分ではない。

【0012】

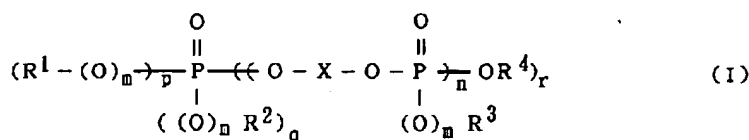
【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリカーボネート樹脂に熱可塑性ポリエステル樹脂および有機リン系難燃剤を添加した難燃性熱可塑性樹脂組成物の臭気を低減するとともに、耐溶剤性や耐油性を改善するために鋭意検討を重ねた結果、前記熱可塑性ポリエステル樹脂として特定の触媒を用いて重合させた熱可塑性ポリエステル樹脂を使用するとともに、特定のオレフィン単位と特定の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位とを含有する共重合体を特定量添加することにより、臭気が低減され、耐薬品性（たとえば耐ガソリン性、耐油性、耐可塑性など）などが改善された、塩素含有化合物および臭素含有化合物のいずれも含有しない難燃性熱可塑性樹脂組成物がえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、（A）ポリカーボネート樹脂および（B）触媒にゲルマニウム系化合物を用いて重合させた熱可塑性ポリエステル樹脂からなり、

（A）成分／（B）成分が重量比で99／1～20／80である樹脂組成物（I）100部（重量部、以下同様）に対して、（C）一般式（I）：

【0014】

【化3】



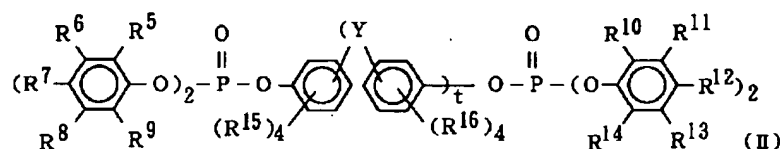
【0015】（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はいずれも1価の基であ

り、それぞれ独立して炭素数1～12の脂肪族基、炭素

数6～12の芳香族基、炭素数6～12の脂環式基、 $R^4$ は炭素数6～20の1価の脂肪族基、Xは2価の基であり、炭素数2～30の脂肪族基、炭素数6～30の芳香族基もしくは炭素数3～30の脂環式基またはこれらを組み合わせた基からなる結合基、mはそれぞれ独立して0または1、r個のnはそれぞれ独立して0～5、pおよびqはそれぞれ0～2で、かつrは1～3であつて、 $p+q+r=3$ を満足する)で表わされる有機リン系難燃剤1～30部、および(D)少なくとも1種のオレフィン単位および炭素数1～10のアルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を含有する共重合体0.5～15部を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項1)、請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(E)ケイ酸塩化合物0.1～100部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項2)、請求項1または2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(F)フッ素系樹脂

0.01～5部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項3)、請求項1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(G)強化充填剤0.5～100部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項4)、請求項1、2、3または4記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに、(H)エポキシ化合物0.01～15部を添加してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項5)、前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリアルキレンテレフタレート樹脂である請求項1、2、3、4または5記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項6)、前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項1、2、3、4または5記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項7)、有機リン系難燃剤(C)が、一般式(II)：

【0016】  
【化4】



【0017】(式中、 $R^5 \sim R^{16}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基、4個の $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は異なっているもよい、Yは直接結合、炭素数1～3のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-N=N-$ である2価の結合基、tは0または1を示す)で表わされる縮合リン酸エステル系難燃剤である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項8)、および前記共重合体(D)が、少なくとも1種のオレフィン単位および炭素数1～10のアルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を40/60～95/5の重量比で含有し、共重合体のメルトインデックス(MI)が2～500g/10分(190℃、2kg荷重、JIS K6730に準拠)である請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項9)に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)成分であるポリカーボネート樹脂(A)は、2価以上の多価フェノール化合物の1種以上と、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートのような2価の炭酸エステルの1種以上とを反応させてえられる熱可塑性ポリカーボネート樹脂であり、熱可塑性ポリエステル樹脂の耐熱性、耐衝撃性を改善するために使用される成分である。

【0019】前記2価以上の多価フェノール化合物のうちの2価フェノール化合物の具体例としては、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテルなどがあげられる。これらのうちでは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが耐熱性、機械的性質の点から好ましい。

【0020】前記2価以上の多価フェノール化合物のうちの3価以上の多価フェノール化合物の具体例としては、たとえば1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどがあげられる。

【0021】前記多価フェノール化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0022】前記2価以上の多価フェノール化合物として2価フェノール化合物とともに3価以上の多価フェノール化合物を使用する場合には、2価フェノール化合物/3価以上の多価フェノール化合物の使用割合としては、モル比で100/1～4/1であるのが流動性の点から好ましい。

【0023】また、難燃性を高めるために、リン化合物を共重合させたまたはリン化合物で末端封止したポリマーを使用してもよく、また、耐候性を高めるために、ベンゾトリアゾール基を有する2価フェノール化合物を共重合させたポリマーを使用してもよい。

【0024】前記のごときポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量は10000～50000が好ましく、さらには15000～45000、とくには18000～35000である。粘度平均分子量が10000

未満のばあい、えられる樹脂物の強度や耐熱性などが低下する傾向にあり、50をこえると、成形性が低下する傾向にある。

【0025】前記のごときポリカーボネート樹脂(A)の具体例としては、たとえば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンまたはジフェニルカーボネートとからえられるポリカーボネートなどがあげられる。

【0026】本発明では、触媒にゲルマニウム系化合物を用いて重合させた熱可塑性ポリエステル樹脂(B)

(以下、熱可塑性ポリエステル樹脂(B)と記載するばあい、触媒にゲルマニウム系化合物を用いて重合させたものである)が使用される。熱可塑性ポリエステル樹脂として、ゲルマニウム系触媒を用いて重合させたものを用いるため、後述する一般式(1)で表わされる有機リン系難燃剤を用いたばあいにも芳香族ヒドロキシ化合物による臭気を低減させることができる。

【0027】前記熱可塑性ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸またはエステル形成能を有するそれらの誘導体と2価アルコールまたはエステル形成能を有するそれらの誘導体とを重縮合することによりえられる飽和ポリエステル樹脂であり、ポリカーボネート樹脂(A)の流動性、耐薬品性などを改善するために使用される成分である。

【0028】前記芳香族ジカルボン酸の具体例としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの炭素数8~22の芳香族ジカルボン酸があげられる。これらのうちではテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が耐熱性、耐薬品性、耐湿性にすぐれる点から好ましい。

【0029】前記2価アルコールの具体例としては、たとえばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコールなどの炭素数2~15の2価の脂肪族アルコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどの炭素数6~20の2価脂環式アルコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ハイドロキノンなどの炭素数6~40の2価芳香族アルコールまたは2価フェノール系化合物があげられる。これらのうちではエチレングリコール、ブタンジオールが耐熱性、耐湿性にすぐれる点から好ましい。

【0030】前記芳香族ジカルボン酸および2価アルコールから製造した熱可塑性ポリエステル樹脂の例としては、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、ポリアルキレンナフタレート樹脂、ポリアルキレンイソフタレート樹

脂、ポリアルキレンなどがあげられる。これらのうちでは、ポリアルキレンテレフタレート樹脂やポリアルキレンナフタレート樹脂が、加工性、機械的性質、電気的性質、耐熱性などのバランスにすぐれ、高性能であるという点から好ましい。

【0031】前記ポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂などが、また、ポリアルキレンナフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンナフタレート樹脂などがあげられる。これら具体例のなかでもとくに好ましいものとしては、加工性、耐熱性、耐薬品性のバランスがよりすぐれ、高性能であるという点から、ポリエチレンテレフタレート樹脂があげられる。

【0032】前記熱可塑性ポリエステル樹脂には、必要に応じて好ましくは20% (重量%、以下同様) 以下、さらに好ましくは15%以下、とくに好ましくは10%以下の割合で、芳香族ジカルボン酸以外の他のカルボン酸成分、2価アルコール以外の他のアルコール成分、オキシ酸成分、さらにはエステル形成能を有するこれらの誘導体や環状エステルなどの共重合成分を共重合させてもよい。

【0033】前記共重合成分の例としては、前記他のカルボン酸成分である、炭素数4~12の脂肪族カルボン酸、炭素数8~15の脂環式カルボン酸、トリ以上の芳香族ポリカルボン酸、エステル形成能をもつこれらの誘導体などがあげられる。その具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族トリまたはテトラカルボン酸、エステル形成能を有する前記カルボン酸誘導体などがあげられる。また、前記他のアルコール成分の例としては、炭素数3~15のトリ以上の脂肪族ポリアルコール、炭素数6~20のトリ以上の脂環式ポリアルコール、炭素数6~40のトリ以上の芳香族ポリアルコールまたはポリフェノール系化合物、エステル形成能をもつこれらの誘導体などがあげられる。その具体例としては、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの脂肪族トリまたはテトラアルコール、エステル形成能をもつこれらの誘導体などがあげられる。また、前記オキシ酸成分の具体例としては、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのオキシ酸、エステル形成能をもつこれらの誘導体があげられ、前記環状エステルの具体例としては、ε-カプロラクトンなどがあげられる。

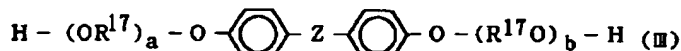
【0034】前記熱可塑性ポリエステル樹脂には、成形

性、耐衝撃性、えられる成形性、表面性などを改良する目的で、数平均分子量1000000、さらには5000~50000のポリオキシアルキレングリコールを一部共重合させてもよい。前記ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポ

リプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、およびこれらのブロック共重合体および一般式 (III) :

【0035】

【化5】



【0036】(式中、 $R^{17}$ は炭素数2~5のアルキレン基、Zは直接結合または炭素数1~3のアルキレン基、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、aおよびbはそれぞれ1以上の整数で、かつa+bは3以上、好ましくは4~20の整数、(a+b)個の $R^{17}$ はそれぞれ異なってもよい)で示されるビスフェノール化合物のアルキレングリコール付加物などの変性ポリオキシアルキレングリコールなどがあげられる。これらの中では、共重合時の熱安定性が良好で、本発明の樹脂組成物からえられる成形品の耐熱性が低下しにくいなどの理由から、ビスフェノールAのポリエチレングリコール付加物が好ましい。

【0037】前記ポリアルキレングリコールを共重合させる割合としては、熱可塑性ポリエステル樹脂中に0.1~20%、さらには0.1~10%になるようにするのが耐熱性、耐薬品性、機械的強度、難燃性の点から好ましい。

【0038】前記重合反応触媒として用いられるゲルマニウム系化合物としては、二酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム酸化物、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトライソプロポキシドなどのゲルマニウムアルコキシド、水酸化ゲルマニウムおよびそのアルカリ金属塩、ゲルマニウムグリコラート、塩化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。これらの中では二酸化ゲルマニウムが重合における反応性にすぐれ、かつ副生成物が少ない点から好ましい。

【0039】重合触媒として用いられるゲルマニウム系化合物の添加量は、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して0.005~0.1%が好ましく、0.01~0.05%がさらに好ましい。0.005%未満では重合反応の進行が遅く、0.1%をこえると反応後に樹脂中に残存するゲルマニウム系化合物によって副反応が生じやすくなる傾向がある。また、添加時期は重合反応開始前の任意の時点であり。

【0040】熱可塑性ポリエステル樹脂(B)の製造方

法は、公知の重合方法、たとえば熔融重縮合法、固相重縮合法、溶液重合などによって行うことができる。

【0041】重合時に樹脂の色調を改良するため、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニルなどの化合物を添加してもよい。さらに、えられた熱可塑性ポリエステル樹脂(B)の結晶化度を高めるために、重合時に一般に知られている有機または無機の各種結晶核剤(たとえばタルクなど)の1種以上を加えてもよい。

【0042】熱可塑性ポリエステル樹脂(B)の固有粘度(フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1の混合溶媒中、25℃で測定)は0.4~1.2dl/gであるのが好ましく、とくに0.5~1.0dl/gであるのが好ましい。前記固有粘度が0.4dl/g未満では機械的強度や耐衝撃性が低下する傾向があり、1.2dl/gをこえると流動性が低下する傾向がある。

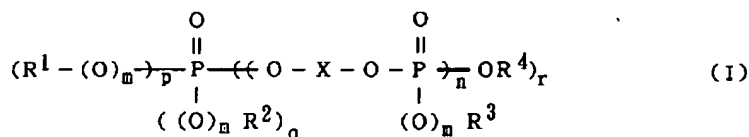
【0043】前記のごときゲルマニウム系化合物を用いて重合させた熱可塑性ポリエステル樹脂(B)は単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

【0044】ポリカーボネート樹脂(A)と熱可塑性ポリエステル樹脂(B)との混合比は、重量比で99/1~20/80、好ましくは97/3~25/75、さらに好ましくは95/5~30/70である。(A)成分/(B)成分の重量比が、20/80未満のばあい、えられる成形品の難燃性が低下するとともにバリが多く発生する。一方、99/1をこえると、耐薬品性(たとえば耐ガソリン性、耐油性、耐可塑剤性)や成形性が低下する。

【0045】本発明で用いられる有機リン系難燃剤(C)は、一般式(I) :

【0046】

【化6】



【0047】(式中、 $R^1$ ~ $R^3$ はいずれも1個の基であり、それぞれ独立に炭素数1~12の脂肪族基、炭素数

6~12の芳香族基、炭素数3~12の脂環式基、 $R^4$ は炭素数6~20の1価の芳香族基、Xは2価の基であ

り、炭素数2～30の脂肪族基、炭素数6～30の芳香族基もしくは炭素数3～30の脂環式基またはこれらを組み合わせた基（たとえば脂肪族基で置換された芳香族基など）からなる結合基、mはそれぞれ独立して0または1、r個のnはそれぞれ独立して0～5、pおよびqはそれぞれ0～2で、かつrは1～3であって、 $p+q+r=3$ を満足する）で表わされる、1分子中における少なくとも1つのリン原子上の置換基のうち少なくとも1つが芳香族アルコキシ基で置換された化合物であり、塩素原子、臭素原子を含まない熱安定性、耐湿性が良好な難燃剤として使用される成分である。

【0048】一般式（I）中の $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に炭素数1～12の1価の脂肪族基（たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基など）、炭素数6～12の1価の芳香族基（たとえばフェニル基、クレジル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基など）、炭素数3～12の1価の脂環式基（たとえばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロドデカン基など）であり、 $R^1 \sim R^3$ がこれらのばあい、樹脂中での分散性がよい点から好ましい。これらのうちでは $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ がともに炭素数6～12の1価の芳香族基、具体的にはフェニル基、クレジル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基であるのが、より一層熱安定性にすぐれる点から好ましい。

【0049】また、一般式（I）中の $R^4$ は、フェニル基、クレジル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基などの炭素数6～20の1価の芳香族基であるが、このばあい、熱安定性の点から好ましい。これらの中でもクレジル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基であるのが、より一層熱安定性、耐湿性にすぐれる点から好ましい。

【0050】さらに、一般式（I）中のXは、炭素数2～30の2価の脂肪族基（たとえばエチレン基、プロピレン基、i-プロピレン基、ブチレン基、1,1-ジメチルメチレン基など）、炭素数6～30の2価の芳香族基（たとえばフェニレン基、メチルフェニレン基、ピフェニレン基など）、炭素数3～30の2価の脂環式基（たとえばシクロヘキシレン基、シクロドデシレン基、シクロペンチレン基など）、前記2価の脂肪族基、芳香族基、脂環式基が組み合わさった2価の基（たとえば2価のビスフェノールA基）であるが、これらのばあい、耐熱性が向上する。これらの中でもフェニレン基、2価のビスフェノールA基であるのが、合成が、容易であり、熱安定性、耐湿性が良好である点から好ましい。

【0051】一般式（I）中の（ $p+q+n \times r$ ）個のmはそれぞれ独立しており、0または1であるが、とく

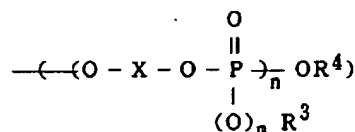
に1のばあい、樹脂中の分散性がよりよくなる。

【0052】また、一般式（I）中のnは、0～5であるが、このばあい、樹脂中での分散性がよくなり、とくにnが1～3のばあいが好ましい。

【0053】さらに、一般式（I）中のpおよびqはそれぞれ0～2で、かつrは1～3であって、 $p+q+r=3$ を満足する値であるが、このため、一般式：

【0054】

【化7】

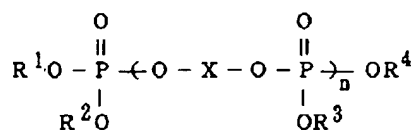


【0055】で表わされる基が少なくとも1つは存在し、樹脂中での分散性がよくなる。

【0056】前記のごとき一般式（I）で表わされる有機リン系難燃剤（C）のうち好ましいものとしては、たとえば一般式：

【0057】

【化8】



【0058】で表わされるものがあげられる。

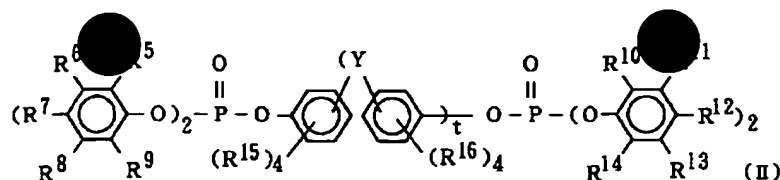
【0059】前記有機リン系難燃剤（C）の具体例としては、芳香族アルコキシ基を有するホスフェート、ホスホネート、ホスフィネートおよびこれらの縮合物があげられる。これらの化合物の中でも、熱可塑性ポリエステル樹脂（B）に対する相溶性がよく、かつ難燃性にすぐれる点から、芳香族アルコキシ基を有するホスフェートおよびそれらの縮合物が好ましく、さらにホスフェート自体の熱安定性が良好である点から、リン原子上の全ての置換基が芳香族アルコキシ基で置換されたホスフェートおよびその縮合物が好ましい。

【0060】前記リン原子上の全ての置換基が芳香族アルコキシ基で置換されたホスフェートの具体例としてはトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジクレジルフエニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシリルホスフェート、ジキシリルフエニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリ（イソプロピルフエニル）ホスフェート、トリピフェニルホスフェート、トリナフチルホスフェートおよびこれらの縮合物、さらには一般式（II）：

【0061】

【化9】





【0062】(式中、 $R^5 \sim R^{16}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、4個の $R^{15}$ 、 $R^{16}$ はそれぞれ異なっているもよい、Yは直接結合、炭素数1～3のアルキレン基(メチレン基、エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、プロピレン基など)、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-N=N-$ である2価の結合基、 $t$ は0または1を示す)で表わされる縮合リン酸エステルなどがあげられる。

【0063】前記有機リン系難燃剤(C)の中でも、成形加工時にそれ自体が低揮発性で、かつ熱安定性が良好で、しかも樹脂組成物(I)の熱安定性、物性を損にくい点から、一般式(II)で表わされる縮合リン酸エステルが好ましい。

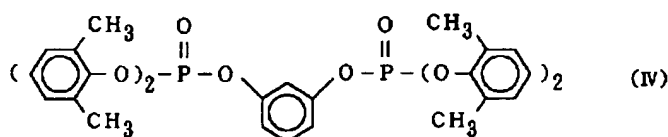
【0064】一般式(II)中、 $R^5 \sim R^9$ のうち少なくとも1つが炭素数1～4のアルキル基および(または)R

$^{10} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つが炭素数1～4のアルキル基であるばあいには、より一層熱安定性がすぐれる点から好ましい。また、このばあい、分子量が大きくなるため、より一層揮発性が低くなるという点からも好ましい。

【0065】前記縮合リン酸エステルの具体例としては、たとえばレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジフェニル)ホスフェート、式(IV)：

【0066】

【化10】

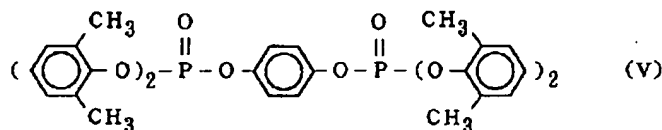


【0067】で表わされるレゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、式

(V)：

【0068】

【化11】

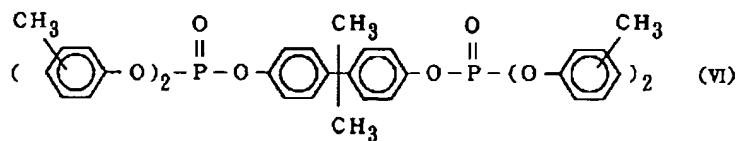


【0069】で表わされるハイドロキノンビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、

メチルレゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジクレジル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジクレジル)ホスフェート、式(VI)：

【0070】

【化12】



【0071】で表わされるビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジクレジル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、

ハイドロキノンビス(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、

4, 6-トリメチルフェニルホスフェート、およびこれらの縮合物があげられる。これらの中でも、レゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、ハイドロキノビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェートおよびビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェートが、熱安定性にすぐれ、かつ揮発性が低い点から好ましい。

【0072】これら有機リン系難燃剤(C)は単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

【0073】有機リン系難燃剤(C)の添加量は樹脂組成物(I)100部に対して1~30部であり、好ましくは1.5~27部であり、さらに好ましくは2~25部である。添加量が1部未満であると、難燃性が低下し、30部をこえると、耐薬品性が低下したり、成形品のバリが発生しやすくなったり、臭気が著しくなったりする。

【0074】本発明で用いられる共重合体(D)は、少なくとも1種のオレフィン単位および炭素数1~10のアルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を含有する共重合体であり、主として耐薬品性を改良する目的で用いられ、さらに、リブ強度を向上させる目的でケイ酸塩化合物を配合した樹脂組成物において、より一層大きなリブ強度向上効果をうために使用される成分である。

【0075】共重合体(D)を構成するオレフィン単位は、共重合体(D)に耐薬品性改良効果を付与するためのものであり、その具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンをラジカル重合させたときに生成する単位などがあげられる。これらのオレフィン基は1種で共重合体(D)に含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。前記オレフィン基のうちではエチレン基が耐薬品性の改良の点から好ましい。

【0076】また、共重合体(D)を構成する炭素数1~10のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位は、共重合体(D)を樹脂中に良分散させるためのものであり、そのアルキル基は、炭素数1~10であり、炭素数1~8、さらには炭素数1~6であるのが好ましい。アルキル基の炭素数が10をこえると、他の成分との相溶性が低下し、樹脂組成物中で分散不良となり、耐薬品性改善の効果が小さくなるため好ましくない。

【0077】前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどからの単位があげられる。これらは単独で共重合体(D)に含まれていてもよく2種以上含ま

れていてもよい。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位のうちでは、メチルアクリレート単位、エチルアクリレート単位が樹脂中での分散性をよくする点から好ましい。

【0078】共重合体(D)中における、少なくとも1種のオレフィン単位および炭素数1~10のアルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位の比率は、重量比で好ましくは40/60~95/5、さらに好ましくは45/55~90/10、とくに好ましくは50/50~85/15である。オレフィン単位と(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位の比率が95/5より大きいと耐薬品性の改良効果が小さくなり、40/60より小さいと熔融時(たとえば成形加工時)の熱安定性が低下する傾向にある。

【0079】共重合体(D)のメルトインデックス(MI)値は、190℃、2kg荷重条件(JIS K 6730に準拠)において、2~500g/10分が好ましく、さらには4~400g/10分、とくには5~300g/10分である。MI値が2g/10分未満では、樹脂組成物中で分散不良がおこりやすく、耐薬品性改善の効果が小さくなる傾向にある。また、500g/10分をこえると熔融時(成形加工時)の熱安定性が低下する傾向にある。

【0080】共重合体(D)は、単独で用いてもよく、共重合成分、MI値の異なるものを2種以上組み合わせで用いてもよい。

【0081】共重合体(D)は、1種以上のオレフィンと1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを、ラジカル重合開始剤の存在下にラジカル重合することによりえられるが、重合方法はこの方法に限られるものではなく、一般的に知られている公知の種々の重合方法を用いて重合させることができる。共重合体(D)は、ランダム共重合法、ブロック共重合法、グラフト共重合法などの任意の共重合法で製造すればよい。

【0082】前記のごとき共重合体(D)の具体例としては、エチレン-エチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-メチル(メタ)アクリレート共重合体などがあげられる。

【0083】共重合体(D)の添加量は、ポリカーボネート樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル樹脂(好ましくはポリエチレンテレフタレート樹脂)(B)からなる樹脂組成物(I)100部に対して0.5~15部、好ましくは0.7~12部、さらに好ましくは1.05~10部である。添加量が0.5部未満のばあい、耐薬品性の改良の効果が小さく、また、15部をこえると、難燃性の低下が見られるため好ましくない。

【0084】前記のごとき(A)~(D)成分からなる本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物(II)には、ケイ酸塩化合物(E)をさらに含有させることにより、リブ強度を向上させた難燃性熱可塑性樹脂組成物(III)をう

ることができる。このとき、重合体(D)と併用することになるため、併用しないよりもリブ強度が一層向上し、成形加工性の向上をもはかることができる。

【0085】前記ケイ酸塩化合物(E)は、化学組成にして $\text{SiO}_2$ 単位を含む粉体状、粒状、針状、板状などの形状を有する化合物であって、たとえば、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、ケイ藻土、スメクタイトなどがあげられる。天然であっても合成されたものであってもよく、また、焼成物であっても未焼成物であってもよく、さらに、水和物であっても無水和物であってもよい。これらのケイ酸塩化合物(E)のなかでもタルク、マイカ、カオリン、スメクタイトが樹脂組成物の熱安定性をよくする点から好ましく、マイカがとくに好ましい。

【0086】前記ケイ酸塩化合物(E)の好ましい平均径(顕微鏡写真を画像処理することにより求められる円に換算したばあいの粒径)としては、 $0.05 \sim 40 \mu\text{m}$ 、さらには $0.1 \sim 35 \mu\text{m}$ 、とくには $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ である。平均径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満ではリブ強度向上効果が充分でなく、 $40 \mu\text{m}$ をこえると、リブ強度、とくに靱性が低下する傾向がある。

【0087】さらにケイ酸塩化合物(E)はシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。前記シラン系カップリング剤としては、たとえばエポキシ系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤などがあげられ、チタネート系カップリング剤としては、たとえばモノアルコキシ型、キレート型、コーディネート型などのものがあげられる。

【0088】ケイ酸塩化合物を表面処理剤で処理する方法にはとくに限定はなく、通常の方法で実施しうる。たとえば、層状ケイ酸塩化合物に前記表面処理剤を添加し、溶液中であるいは加熱しながら攪拌あるいは混合することで行なうことができる。

【0089】ケイ酸塩化合物(E)の添加量は、樹脂組成物(I)100部に対して、100部以下であり、好ましくは60部以下であり、さらに好ましくは40部以下である。下限は添加の効果がえられる0.1部、さらには0.5部である。添加量が100部をこえると、押出加工性や成形加工性やリブ強度、とくに靱性が低下するために好ましくない。

【0090】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物(I)、(III)に、さらに難燃性を向上させるためにフッ素系樹脂(F)を添加しうる。難燃性熱可塑性樹脂組成物(II)、(III)にフッ素系樹脂(F)を添加したものを難燃性熱可塑性樹脂組成物(IIF)、(IIIF)という。

【0091】フッ素系樹脂(F)とは、フッ素系樹脂(F)を構成する単量体単位中にフッ素原子を30%以

上、さらには40%含有する樹脂であり、具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などがあげられる。また、えられる成形品の難燃性などの物性を損わない範囲で、必要に応じて該フッ素系樹脂の製造に用いる単量体と共重合可能な単量体とを共重合させてえられる重合体であってもよい。前記共重合体の製造に使用するフッ素原子を含有する単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合割合としては、通常、重量比で $50/50 \sim 95/5$ である。これらのフッ素系樹脂は1種で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0092】フッ素系樹脂(F)の分子量は、100万 $\sim$ 2000万が好ましく、さらに好ましくは200万 $\sim$ 1000万である。

【0093】フッ素系樹脂(F)は、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法などの通常公知の方法により製造することができる。

【0094】フッ素系樹脂(F)の添加量は、樹脂組成物(I)100部に対して、0.01 $\sim$ 5部、好ましくは0.05 $\sim$ 4部、さらに好ましくは0.1 $\sim$ 3.5部である。添加量が0.01部未満のばあい、難燃性を向上させる効果が小さく、一方、5部をこえると成形性などが低下する。

【0095】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物(I)、(II)、(III)、(IIIF)には、機械的性質、耐熱性を向上させるために強化充填剤(G)をさらに添加しうる。

【0096】強化充填剤(G)の具体例としては、たとえばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどがあげられる。これらのなかでも、ガラス繊維、カーボン繊維などの繊維状強化剤が補強効果の点から好ましく、作業性の面から、集束剤で処理したチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂と繊維状強化剤との密着性を高めるため、繊維状強化剤の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。

【0097】前記カップリング剤としては、たとえばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物が、またバインダーとしては、たとえばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。これらは1種で用いてもよく2種以上併用してもよい。

【0098】強化充填剤(G)の使用量は樹脂組成物(I)100部に対して、0.5 $\sim$ 100部であり、好ましくは1 $\sim$ 70部、さらに好ましくは2 $\sim$ 50部であ

る。強化充填剤の添加量が0部未満では、機械的性質や耐熱性向上効果が小さく、0部をこえると押出加工性、成形加工性が低下する。

【0099】前記強化充填剤にガラス繊維を用いるばあい、直径1〜20 $\mu$ m、長さ0.01〜50mm程度が好ましい。繊維長が短すぎると強化の効果が充分でなく、逆に、長すぎると、成形品の表面性や押出加工性、成形加工性がわるくなる傾向にある。

【0100】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物(I)、(II)、(IIF)、(IIIF)、さらに前記4種の組成物にそれぞれ強化充填剤を加えた組成物には、耐薬品性および溶融時(たとえば、成形加工時)の熱安定性をさらに向上させ、かつ着色を防止されるために、エポキシ化合物(H)を添加してもよい。

【0101】エポキシ化合物(H)は、分子内に少なくとも1つのエポキシ基を有する、分子内にハロゲン原子を含有しない化合物であり、具体例としては、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジルトetraヒドロフタルイミド、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ネオヘキセンオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体などがあげられる。これらエポキシ化合物は1種で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちではビスフェノールA型エポキシ化合物が、より着色性改善効果にすぐれる点から好ましい。

【0102】エポキシ化合物(H)の添加量は、樹脂組成物(I)100部に対し、0.01〜15部が好ましく、0.05〜10部がさらに好ましく、0.1〜5部がとくに好ましい。添加量が0.01部未満のばあいには、熱安定性の改善効果が小さく、15部をこえると、難燃性、耐薬品性が低下する。

【0103】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損わない範囲でさらに他の任意の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、たとえばポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポ

リアリレート系樹脂、ゴム状弾性体などを単独あるいは2種以上組み合わせ添加してもよい。

【0104】また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物をより高性能にするため、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤、リン系安定剤などの熱安定剤などを単独または2種以上組み合わせ使用してもよい。さらに必要に応じて、通常よく知られている他の安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、リン系以外の難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤などの添加剤を加えてもよい。

【0105】本発明の組成物の製造方法にはとくに限定はない。たとえば前記成分および他の添加剤、樹脂などを乾燥後、単軸、2軸などの押出機のような溶融混練機で溶融混練する方法などにより製造することができる。また、配合剤が液体であるばあいには、液体供給ポンプなどを用いて2軸押出機に途中添加して製造することもできる。

【0106】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の成形加工法にはとくに限定はなく、熱可塑性樹脂組成物の一般的な成形法、たとえば射出成形法、ブロー成形法、押出成形法、真空成形法、プレス成形法、カレンダー成形法などの方法で成形することができる。

【0107】本発明の組成物として、(A)成分〜(D)成分からなる請求項1記載の組成物を使用するばあいには、臭気が低減されるとともに、えられる成形品の難燃性、耐薬品性にすぐれる。

【0108】請求項1記載の組成物に、(E)成分を加えた請求項2記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品の難燃性、耐薬品性、リブ強度にすぐれる。


【0109】請求項1記載の組成物に、(F)成分を加えた請求項3記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品が高度な難燃性を有し、かつ耐薬品性にすぐれる。

【0110】請求項1記載の組成物に、(G)成分を加えた請求項4記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品が難燃性、耐薬品性、機械的性質、耐熱性にすぐれる。

【0111】請求項1記載の組成物に、(H)成分を加えた請求項5記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品が難燃性、耐薬品性、熱安定性にすぐれる。

【0112】請求項1記載の組成物に、(E)成分および(F)成分を加えた請求項3記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品が高度な難燃性を有するとともに、耐薬品性、リブ強度にすぐれる。

【0113】請求項1記載の組成物に、(E)成分、(F)成分および(G)成分を加えた請求項4記載の組

成物を使用するばあいには、が低減されるとともに、えられる成形品が高度な難燃性を有し、かつ耐薬品性、機械的性質、耐熱性、リブ強度にすぐれる。

【0114】請求項1記載の組成物に、(E)成分、(F)成分および(H)成分を加えた請求項5記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品が高度な難燃性を有し、かつ耐薬品性、熱安定性、リブ強度にすぐれる。

【0115】請求項1記載の組成物に、(F)成分、(G)成分および(H)成分を加えた請求項5記載の組成物を使用するばあいには、臭気低減されるとともに、えられる成形品が高度な難燃性を有し、耐薬品性、熱安定性、機械的性質、耐熱性にすぐれる。

【0116】請求項1記載の組成物に、(E)成分、(F)成分、(G)成分および(H)成分を加えた請求項5記載の組成物に対するばあいには、臭気低減されるとともに、成形品が高度な難燃性を有し、かつ耐薬品性、熱安定性、機械的性質、耐熱性、リブ強度にすぐれる。

【0117】

【実施例】つぎに本発明の組成物を実施例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0118】なお、実施例および比較例で使用した主な原材料を以下にまとめて示す。

【0119】ポリカーボネート樹脂(A)

①PC(A-1): 粘度平均分子量約22000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂

②PC(A-2): 粘度平均分子量約28800のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂

熱可塑性ポリエステル樹脂

①PET(B-1): 二酸化ゲルマニウムを触媒(樹脂に対して0.03%使用)として重合させた固有粘度0.75dl/gのポリエチレンテレフタレート

②PET(B-2): 二酸化ゲルマニウムを触媒(樹脂に対して0.03%使用)として重合させた固有粘度が0.61dl/gのポリエチレンテレフタレート

③PTE(b-3): 三酸化アンチモンを触媒(樹脂に対して0.03%使用)として重合させた固有粘度0.75dl/gのポリエチレンテレフタレート

有機リン系難燃剤(C)

①有機リン系難燃剤(C-1): ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート

②有機リン系難燃剤(C-2): レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート

③有機リン系難燃剤(C-3): ハイドロキノンビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート

④有機リン系難燃剤(C-4): レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート

⑤有機リン系難燃剤(C-5): トリー-2,6-キシリ

ルホスフェート

共重合体(D)

①共重合体(D-1): EVA FLEX-EEA A709(三井デュポンポリケミカル(株)製、エチルアクリレート含有量35%、MI値25g/10分のエチレン-エチルアクリレート共重合体)

②共重合体(D-2): EVA FLEX-EEA A713(三井デュポンポリケミカル(株)製、エチルアクリレート含有量25%、MI値20g/10分のエチレン-エチルアクリレート共重合体)

③共重合体(D-3): EVA FLEX-EEA A704(三井デュポンポリケミカル(株)製、エチルアクリレート含有量25%、MI値275g/10分のエチレン-エチルアクリレート共重合体)

④共重合体(D-4): EVA FLEX-EEA A707(三井デュポンポリケミカル(株)製、エチルアクリレート含有量17%、MI値25g/10分のエチレン-エチルアクリレート共重合体)

ケイ酸塩化合物(E)

①マイカ(E-1): A-21S(山口雲母(株)製、平均径8μm)

②マイカ(E-2): A-41S(山口雲母(株)製、平均径30μm)

③タルク(E-3): ミクロエースK-1(日本タルク(株)製、平均径3.2μm)

④カオリン(E-4): SATINTON No. 5(エンゲルハート(ENGELHARD)社製、平均径0.8μm)

フッ素系樹脂(F)

①PTFE(F-1): 分子量約500万のポリテトラフルオロエチレン強化充填剤(G)

①GF(G-1): T-195H/PS(日本電気硝子(株)製のガラス繊維、繊維径11μm、繊維長3mm)

エポキシ化合物(H)

①エポキシ化合物(H-1): p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル

②エポキシ化合物(H-2): エピコート828(油化シェルエポキシ(株)製、エポキシ当量約200)

③エポキシ化合物(H-3): アデカスタブEP-22(旭電化工業(株)製、エポキシ当量約200)

④エポキシ化合物(H-4): YDCN-704P(東部化成(株)製、エポキシ当量約210)。

【0120】また、実施例および比較例における樹脂組成物の評価は下記の方法で行なった。

【0121】(試料の作製)ペレットを110℃で7時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度70℃で厚さ1/32インチ、1/16インチ、1/8インチ、1/4インチのバー(幅12mm、長さ127mm)を作製した。

【0122】（難燃性）UL-94 V規格にしたがって1/16インチバーの難燃性を評価した。

【0123】（ドリッピング性）UL-94 V規格にしたがい、1/32インチバーの燃焼試験を行ない、ドリッピングの有無を評価した。

【0124】（耐ガソリン性）1/8インチバーに1.2%曲げ歪みを与え、ガソリン（日本石油（株）製のレギュラーガソリン）をバーの中心部分に塗布したのち、23℃で36時間放置し、表面外観変化を目視観察し、下記基準で評価した。

【0125】

○：外観変化無し

△：3.5mm未満のクラック発生有り

×：3.5mm以上のクラック発生有り

【0126】（耐油性（サラダ油））1/8インチバーに1.2%曲げ歪みを与え、サラダ油をバーの中心部分に塗布したのち、85℃に保たれたオープン中で60時間処理し、表面外観変化を目視観察し、下記基準で評価した。

【0127】

○：外観変化無し

△：3.5mm未満のクラック発生有り

×：3.5mm以上のクラック発生有り

【0128】（耐可塑剤性（ジオクチルフタレート））1/8インチバーに1%曲げ歪みを与え、ジオクチルフタレート（試薬）をバーの中心部分に塗布したのち、85℃に保たれたオープン中で20時間処理し、表面外観変化を目視観察し、下記基準で評価した。

【0129】

○：外観変化無し

△：3.5mm未満のクラック発生有り

×：3.5mm以上のクラック発生有り

【0130】（バリ）1/8インチバーのバリ長の最大値を工場顕微鏡を用いて測定し、下記基準にしたがって評価した。

【0131】

○：バリ長が0.2mm未満

×：バリ長が0.2mm以上

【0132】（耐熱性）1/4インチバーを用い、ASTM D-648にしたがって荷重1.82MPaで荷重たわみ温度の測定を行ない、耐熱性を評価した。

【0133】（機械的性質）1/8インチバーを用い、ASTM D-638にしたがって、引張強度を測定した。

【0134】（臭気）えられたペレットを110℃で7時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度280℃、金型温度70℃で120mm×120mm×2mmの板状の成形体を成形し、えられた成形品の臭気を調べ、下記基準にしたがって評価した。

【0135】

◎：全く臭気がない

○：ほとんど臭気がない

×：若干臭気がある

××：臭気がある

【0136】（加熱滞留時臭気）えられたペレットを110℃で7時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度280℃で10分間滞留させたのち、金型温度70℃で120mm×120mm×2mmの板状の成形体を成形し、成形品の臭気を調べ、下記基準にしたがって評価した。

【0137】

◎：全く臭気がない

○：ほとんど臭気がない

×：若干臭気がある

××：臭気がある

【0138】（熱安定性）えられたペレットを110℃で7時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度280℃で10分間滞留させたのち、金型温度70℃で120mm×120mm×2mmの板状の成形体を成形し、成形品の表面外観を目視観察し、下記基準にしたがって評価した。

【0139】

◎：外観良好

○：若干黄色に変色

△：黄色に変色有り、フラッシュ、シルバー、ガスによる表面性不良などの外観不良有り

×：黄色に変色大、フラッシュ、シルバー、ガスによる表面性不良などの外観不良大

【0140】（リブ強度およびリブ破壊部評価）えられたペレットを110℃で7時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度285℃、金型温度75℃で図1記載の成形体1をえて以下の評価を行なった。

【0141】図1記載の矢印の方向からブッシュブルゲージを50mm/分の速度でリブ部分を押し続け、破断するまでの最大ゲージ値（応力値）を測定することにより、リブ強度を評価した。

【0142】リブ強度測定後の破壊部を目視観察し、以下の基準でリブ破壊部の評価を行った。

【0143】

○：延性破壊している

△：一部分延性破壊している

×：脆性破壊している

リブ強度は応力値が高く、リブ破壊部評価では延性破壊（評価：○）となるほど好ましい。

【0144】実施例1

充分乾燥させたPC（A-1）90部、充分乾燥させたPET（B-1）10部、共重合体（D-1）6部、アデカスタブAO-60（旭電化工業（株）製、酸化防止剤）1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベント付2軸押出機

(日本製鋼所(株)製のTF4、以下同様)のホッパーに提供するとともに、有機リン系難燃剤(C-1)7部を同押出機の液体添加ポンプより途中添加して溶融押出し、ペレット化した。

【0145】えられたペレットを用いて評価した。結果を表1に示す。

【0146】実施例2～6

表1に記載の成分を表1に記載の量使用した以外は実施

例1と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表1に示す。

【0147】比較例1～8

表2に記載の成分を表2に記載の量使用した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表2に示す。

【0148】

【表1】

表 1

実施例番号		1	2	3	4	5	6
組成(部)	PC(A-1)	90	85	-	50	35	85
	PC(A-2)	-	-	70	-	-	-
	PET(B-1)	10	15	-	50	65	15
	PET(B-2)	-	-	30	-	-	-
	有機リン系難燃剤(C-1)	7	-	-	-	-	-
	有機リン系難燃剤(C-2)	-	9	-	-	-	6
	有機リン系難燃剤(C-3)	-	-	10	-	-	-
	有機リン系難燃剤(C-4)	-	-	-	12	-	-
	有機リン系難燃剤(C-5)	-	-	-	-	14	3
	共重合体(D-1)	3	6	-	-	-	5
	共重合体(D-2)	-	-	6	-	-	-
	共重合体(D-3)	-	-	-	6	-	-
	共重合体(D-4)	-	-	-	-	8	-
	アデカスタブAO-60	1	1	1	1	1	1
特性	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○
	耐油性	○	○	○	○	○	○
	耐可塑剤性	○	○	○	○	○	○
	臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	加熱滞留時臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0149】

【表2】

表 2

比較例番号		1	2	3	4	5	6	7	8
組成(部)	PC (A-1)	85	85	85	85	100	5	5	85
	PET (B-1)	15	15	15	15	-	95	95	-
	PET (b-3)	-	-	-	-	-	-	-	15
	有機リン系難燃剤 (C-1)	-	40	7	7	5	14	25	7
	共重合体 (D-1)	6	6	-	20	6	6	6	6
	アデカスタブ AO-60	1	1	1	1	1	1	1	1
特性	難燃性	notV	V-0	V-0	notV	V-0	notV	V-0	V-0
	耐ガソリン性	○	×	×	○	×	○	○	○
	難油性	○	×	×	○	△	○	○	○
	耐可塑剤性	○	×	×	○	×	○	○	○
	臭気	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	×
	加熱滞留時臭気	◎	××	◎	◎	◎	◎	○	××
	バリ	○	×	○	○	○	○	×	○

【0150】実施例に関する表1と比較例に関する表2との比較から、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は難燃性、耐薬品性などにすぐれているとともに、臭気が低減されていることがわかる。

#### 【0151】実施例7

PC (A-1) 90部、PET (B-1) 10部、共重合体 (D-1) 5部、アデカスタブ AO-60 1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベント付2軸押出機のホッパーに供給するとともに、有機リン系難燃剤 (C-1) 6部を同押出機の液体添加ポンプより、さらにマイカ (E-1) 16部を同押出機のサイドフィーダーより、それぞ

れ途中添加して熔融押出し、ペレット化した。えられたペレットを用いて評価した結果を表3に示す。

#### 【0152】実施例8～10

表3に記載の成分を表3に記載の量使用した以外は実施例7と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表3に示す。

#### 【0153】比較例9～10

表3に記載の成分を表3に記載の量使用した以外は実施例7と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表3に示す。

#### 【0154】

#### 【表3】



表 3

実施例番号		7	8	9	10	2	比較例9	比較例10
組成(部)	PC (A-1)	90	85	70	50	85	85	85
	PET (B-1)	10	15	-	50	15	15	15
	PET (B-2)	-	-	30	-	-	-	-
	有機リン系難燃剤 (C-1)	6	-	10	12	-	-	-
	有機リン系難燃剤 (C-2)	-	9	-	-	9	9	9
	共重合体 (D-1)	5	6	-	-	6	6	-
	共重合体 (D-2)	-	-	6	6	-	-	-
	マイカ (E-1)	16	-	-	-	-	-	-
	マイカ (E-2)	-	16	-	-	-	120	16
	タルク (E-3)	-	-	20	-	-	-	-
	カオリン (E-4)	-	-	-	21	-	-	-
特性	アデカスタブ AO-60	1	1	1	1	1	1	1
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0		V-0
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○		×
	耐油性	○	○	○	○	○	押出加工困難	×
	耐可塑性	○	○	○	○	○		×
	臭気	◎	◎	◎	◎	◎		◎
	加熱滞留時臭気	◎	◎	◎	◎	◎		◎
	リブ強度 (N)	62	60	59	52	34		60
	リブ破壊部評価	○	○	○	○	○		×

【0155】実施例7～10と実施例2、比較例9～10との比較から、共重合体(D)とともにケイ酸塩化合物(E)を併用することにより、リブ強度およびリブ破壊部評価が向上することがわかる。

【0156】実施例11

PC (A-1) 85部、PET (B-1) 15部、共重合体 (D-1) 6部、PTFE (F-1) 1部、アデカスタブ AO-60 1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベン

ン系難燃剤 (C-1) 9部を同押出機の液体添加ポンプより途中添加して熔融押出し、ペレット化した。えられたペレットを用いて評価した結果を表4に示す。

【0157】比較例11

PTFE (F-1) の使用量を表4に記載の量に変更した以外は、実施例11と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表4に示す。

【0158】

【表4】

表 4

実施例番号		11	2	比較例11
組成(部)	PC (A-1)	85	85	85
	PET (B-1)	15	15	15
	有機リン系難燃剤 (C-1)	9	9	9
	共重合体 (D-1)	6	6	6
	PTFE (F-1)	1	-	7
	アデカスタブ AO-60	1	1	1
特性	ドリップ性	なし	あり	押出加工困難
	難燃性	V-0	V-0	
	耐ガソリン性	○	○	
	耐油性	○	○	
	耐可塑性	○	○	
	臭 気	◎	◎	
	加熱滞留時臭気	◎	◎	

【0159】実施例11と実施例2との比較から、フッ素系樹脂(F)を添加することにより、さらに耐ドリップ性が向上することがわかる。

【0160】実施例12

PC (A-1) 85部、PET (B-1) 15部、共重合体 (D-1) 6部、PTFE (F-1) 1部、アデカスタブ AO-60 1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベン

ト付2軸押出機のホッパーに供給するとともに、有機リン系難燃剤 (C-2) 9部を同押出機の液体添加ポンプより、さらにマイカ (E-2) 16部を同押出機のサイドフィーダーより、それぞれ途中添加して熔融押出し、ペレット化した。えられたペレットを用いて評価した結果を表5に示す。

【0161】

【表5】

表 5

実施例番号		12	8
組成(部)	PC (A-1)	85	85
	PET (B-1)	15	15
	有機リン系難燃剤 (C-1)	9	9
	共重合体 (D-1)	6	6
	マイカ (E-2)	16	16
	PTFE (F-1)	1	-
	アデカスタブ AO-60	1	1
特性	ドリップ性	なし	あり
	難燃性	V-0	V-0
	耐ガソリン性	○	○
	耐油性	○	○
	耐可塑剤性	○	○
	臭気	◎	◎
	加熱滞留時臭気	◎	◎
	リブ強度 (N)	61	60
	リブ破壊部評価	○	○

【0162】実施例12と実施例8との比較から、リブ強度を向上させる目的で共重合体(D)とともにケイ酸塩化合物(E)を併用した樹脂組成物においても、フッ素系樹脂(F)を添加することにより、さらに耐ドリップ性が向上することがわかる。

【0163】実施例13～14

PC (A-1) 85部、PET (B-1) 15部、共重合体(D-1) 6部、アデカスタブ AO-60 1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベント付2軸押出機のホッパーに供給するとともに、有機リン系難燃剤(C-1) 9部を

同押出機の液体添加ポンプより、さらに表6に記載の量のGF (G-1)を同押出機のサイドフィーダーより、それぞれ途中添加して熔融押し、ペレット化した。えられたペレットを用いて評価した結果を表6に示す。

【0164】比較例12

GF (G-1)の使用量を表6に記載の量にした以外は、実施例13と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表6に示す。

【0165】

【表6】

表 6

実施例番号		13	14	2	比較例12
組成(部)	PC (A-1)	85	85	85	85
	PET (B-1)	15	15	15	15
	有機リン系難燃剤 (C-1)	9	9	9	9
	共重合体 (D-1)	6	6	6	6
	GF (G-1)	10	20	—	120
	アデカスタブ AO-60	1	1	1	1
特性	耐熱性 (℃)	115	118	101	押出加工困難
	難燃性	V-0	V-0	V-0	
	引張強度(MPa)	101	116	69	
	耐ガソリン性	○	○	○	
	耐油性	○	○	○	
	耐可塑剤性	○	○	○	
	臭 気	◎	◎	◎	
	加熱滞留時臭気	◎	◎	◎	

【0166】実施例13～14と実施例2との比較から、強化充填剤(G)を添加することにより、耐熱性および機械的性質がさらに向上することがわかる。

【0167】実施例15

PC (A-1) 85部、PET (B-1) 15部、共重合体 (D-1) 6部、アデカスタブ AO-60 1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベント付2軸押出機のホッパーに

供給するとともに、有機リン系難燃剤 (C-2) 9部を同押出機の液体添加ポンプより、さらにマイカ (E-2) 16部およびGF (G-1) 10部を同押出機のサイドフィーダーより、それぞれ途中添加して熔融押し、ペレット化した。えられたペレットを用いて評価した結果を表7に示す。

【0168】

【表7】

表 7

実施例番号		15	8
組成(部)	PC (A-1)	85	85
	PET (B-1)	15	15
	有機リン系難燃剤 (C-1)	9	9
	共重合体 (D-1)	6	8
	マイカ (E-2)	16	16
	GF (G-1)	10	-
	アデカスタブ AO-60	1	1
特性	耐熱性 (℃)	125	109
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	121	75
	難燃性	V-0	V-0
	耐ガソリン性	○	○
	耐油性	○	○
	耐可塑剤性	○	○
	臭 気	◎	◎
	加熱滞留時臭気	◎	◎
	リブ強度 (N)	64	60
	リブ破壊部評価	△	○

【0169】実施例15と実施例8との比較から、リブ強度を向上させる目的で共重合体(D)とともにケイ酸塩化合物(E)を併用した樹脂組成物においても、強化充填剤(G)を添加することにより、耐熱性および機械的性質がさらに向上することがわかる。

#### 【0170】実施例16

PC (A-1) 85部、PET (B-1) 15部、共重合体(D-1) 6部、エポキシ化合物(H-1) 0.4部、アデカスタブAO-60 1部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定

したベント付2軸押出機のホッパーに供給するとともに、有機リン系難燃剤(C-1) 9部を同押出機の液体添加ポンプより途中添加してペレット化した。えられたペレットを用いて評価した結果を表8に示す。

#### 【0171】実施例17～20

表8に記載の成分を表8に記載の量使用した以外は実施例16と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。結果を表8に示す。

#### 【0172】

#### 【表8】

表 8

実施例番号		16	17	18	19	20	2
組成(部)	PC (A-1)	85	85	85	85	85	85
	PET (B-1)	15	15	15	15	15	15
	有機リン系難燃剤 (C-1)	9	9	9	9	9	9
	共重合体 (D-1)	6	6	6	6	6	6
	エポキシ化合物 (H-1)	0.4	-	-	-	-	-
	エポキシ化合物 (H-2)	-	0.3	2.0	-	-	-
	エポキシ化合物 (H-3)	-	-	-	0.5	-	-
	エポキシ化合物 (H-4)	-	-	-	-	0.2	-
	アデカスタブ AO-60	1	1	1	1	1	1
特性	熱安定性	◎	◎	◎	◎	◎	○
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○
	耐油性	○	○	○	○	○	○
	耐可塑剤性	○	○	○	○	○	○
	臭 気	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	加熱滞留時臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0173】実施例16～20と実施例2との比較から、エポキシ化合物(H)を添加することにより、さらに熱安定性が向上することがわかる。

【0174】実施例21

PC (A-1) 85部、PET (B-1) 15部、共重合体 (D-1) 6部、エポキシ化合物 (H-1) 0.4部、アデカスタブ AO-60 1部を予めドライブレンダーしたのち、シリンダー温度を250～270℃に設定したベント付2軸押出機のホッパーに供給するとともに、有機リン系難燃剤 (C-2) 9部を同押出機の液体

添加ポンプより、さらにマイカ (E-2) 16部を同押出機のサイドフィーダーより、それぞれ途中添加して熔融押出し、ペレット化した。えられたペレットを用いて評価した。結果を表9に示す。

【0175】実施例22～24

表9に記載の成分を表9に記載の量用いた他は、実施例21と同様にしてペレット化し、評価した。結果を表9に示す。

【0176】

【表9】

表 9

実施例番号		21	22	23	24	8
組成(部)	PC (A-1)	85	85	85	85	85
	PET (B-1)	15	15	15	15	15
	有機リン系難燃剤 (C-2)	9	9	9	9	9
	共重合体 (D-1)	6	6	6	6	6
	マイカ (E-2)	16	16	16	16	16
	PTFE (F-1)	-	0.3	0.3	-	-
	GF (G-1)	-	-	5	-	-
	エポキシ化合物 (H-1)	0.4	-	-	-	-
	エポキシ化合物 (H-2)	-	0.3	-	-	-
	エポキシ化合物 (H-3)	-	-	0.5	-	-
	エポキシ化合物 (H-4)	-	-	-	0.2	-
	アデカスタブ AO-60	1	1	1	1	1
特性	熱安定性	◎	◎	◎	◎	○
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○
	耐油性	○	○	○	○	○
	耐可塑剤性	○	○	○	○	○
	臭気	◎	◎	◎	◎	◎
	加熱滞留時臭気	◎	◎	◎	◎	◎
	リブ強度 (N)	59	60	63	60	60
	リブ破壊部評価	○	○	○	○	○

【0177】実施例21～24と実施例8との比較から、リブ強度を向上させる目的で共重合体(D)とともにケイ酸塩化合物(E)を併用した樹脂組成物においても、エポキシ化合物(H)を添加することにより熱安定性が向上することがわかる。

【0178】

【発明の効果】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、耐薬品性にすぐれるとともに臭気が低減されており、かつ塩素含有化合物および臭素含有化合物のいず

れも含有していない。したがって、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、電気、電子部品などの成形材料として好適に使用することができるため、工業的にきわめて有用である。

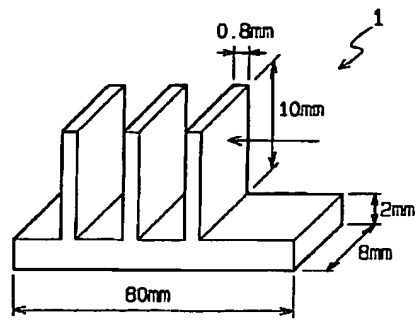
【図面の簡単な説明】

【図1】リブ強度測定用成形体の説明図である。

【符号の説明】

1 成形体

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C O 8 L 27:12)

(C O 8 L 67/02

33:08

27:12)

(72)発明者 大原 洋一

大阪府摂津市鳥飼和道 2-6-8-103

(72)発明者 広部 和史

大阪市北区本庄西 3 丁目 2-25-307